

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 07-192757

(43)Date of publication of application : 28.07.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 05-327900

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

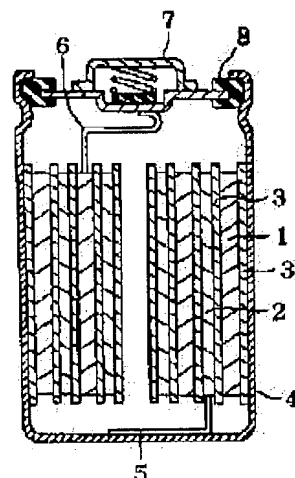
(22)Date of filing : 24.12.1993

(72)Inventor :  
SUEMORI ATSUSHI  
SHOJI YOSHIHIRO  
NISHIO KOJI  
SAITO TOSHIHIKO**(54) NONAQUEOUS SYSTEM ELECTROLYTE BATTERY**

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress self discharge and increase shelf life by adding tricarbonimide to a nonaqueous system electrolyte.

CONSTITUTION: A positive electrode 1 and a negative electrode 2 using lithium as an active material are spirally wound through a separator 3 impregnated with a nonaqueous system electrolyte comprising a solute selected from the group comprising  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , a solvent selected from the group comprising ethylene carbonate, propylene carbonate, vinylene carbonate, 1,2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylmethyl carbonate, tetrahydrofuran, and 1,3-dioxane, and 0.1-30.0wt.% tricarbonimide to constitute a spiral electrode body. The spiral electrode body is inserted into a battery can 4 also serving as a negative terminal. The negative electrode 2 is connected to the battery can 4 through a negative conductor 5, and the positive electrode 1 is connected to a battery cover 7 through a positive conductor 6.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A positive electrode A negative electrode which uses a lithium as an active material A nonaqueous electrolyte which consists of a solvent chosen from a group which consists of LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, solute [ which was chosen from a group which consists of LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, and LiN (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ] and ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, tetrahydrofuran, 1, and 3-dioxolane It is the nonaqueous electrolyte cell equipped with the above, and is characterized by adding TORIKARUBO imide to said nonaqueous electrolyte.

[Claim 2] A nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by being at least one sort chosen from a group which said TORIKARUBO imide becomes from tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, a triaryl SHIANU rate, triallyl isocyanurate, and those derivatives.

[Claim 3] A nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 by which said TORIKARUBO imide is characterized by being added to said nonaqueous electrolyte in 0.1 to 30.0% of the weight of the range.

[Claim 4] A nonaqueous electrolyte cell according to claim 3 by which said TORIKARUBO imide is characterized by being added to said nonaqueous electrolyte in 5.0 to 20.0% of the weight of the range.

[Claim 5] A nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by said positive electrode consisting of a carbon material.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is concerned with the nonaqueous electrolyte cell equipped with the positive electrode, the negative electrode which uses a lithium as an active material, and the nonaqueous electrolyte, and relates especially to amelioration of the nonaqueous electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nonaqueous electrolyte cell using a lithium as a negative-electrode active material attracts attention as a cell which has high energy density, and active research is done. Generally by this seed cell, a simple substance and mixture, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, tetrahydrofuran, 1, and 3-dioxolane, are used as a solvent which constitutes a nonaqueous electrolyte. And  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$  and  $\text{LiAsF}_6$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  grades can be enumerated as a solute dissolved into this.

[0003] By the way, since a nonaqueous electrolyte is decomposed by a certain operation of a solute when the cell which has the nonaqueous electrolyte which consists of such a solvent and a solute is saved in the state of charge, there is an inclination for the capacity of the cell after conservation to fall. Moreover, as a negative-electrode material, when carbon materials, such as graphite and corks, are used, said inclination becomes still stronger. Especially, in a rechargeable battery, an electrode material, a solute, and a solvent will make the condition it is easy to make a lifting and a nonaqueous electrolyte decompose a reaction into by the cathodic reduction reaction at the time of charge. Consequently, a nonaqueous electrolyte is degraded and the property of a cell is reduced accelerative. Therefore, it has been an important technical problem in utilization of this seed cell to control the self-discharge at the time of conservation.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention controls the self-discharge at the time of saving this seed cell, and proposes the outstanding nonaqueous electrolyte which raises a conservation property.

[0005]

[Means for Solving the Problem] A negative electrode which uses a positive electrode and a lithium as an active material in order that this invention may attain the above-mentioned object,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , a solute and ethylene carbonate that were chosen from a group which consists of  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , Propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, In a nonaqueous electrolyte cell equipped with a nonaqueous electrolyte which consists of a solvent chosen from a group which consists of ethyl methyl carbonate, tetrahydrofuran, 1, and 3-dioxolane, it is characterized by adding TORIKARUBO imide to a nonaqueous electrolyte.

[0006] At least one sort chosen from a group which consists of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, a triaryl SHIANU rate, triallyl isocyanurate, and those derivatives as said TORIKARUBO imide can be used. And as an addition of this TORIKARUBO imide, the addition effect is accepted to weight of a nonaqueous electrolyte in 0.1 to 30.0% of the weight of the range. And 5.0 to 20.0% of the weight of a range is the optimal especially preferably from a viewpoint of not reducing discharge capacity after conservation of this seed nonaqueous electrolyte cell.

[0007] Here, as a positive electrode, a metallic oxide containing manganese, cobalt, nickel, vanadium, and niobium can be used.

[0008] Moreover, it is possible to use a lithium metal or an alloy in which occlusion and bleedoff of a lithium are possible, for example, a lithium-aluminum alloy, a carbon material, for example, corks, and graphite as a negative electrode.

[0009]

[Function] If the nonaqueous electrolyte which added TORIKARUBO imide is used, the added TORIKARUBO imide will stabilize nonaqueous electrolyte. This mechanism can be considered as follows. That is, the lone-pair electrons of the nitrogen atom contained in TORIKARUBO imide will enclose an electrolytic anion.

[0010] Consequently, the probability for an electrolytic anion to touch a direct solvent becomes low, and what controls decomposition of a nonaqueous electrolyte can be considered. Thus, it becomes possible to raise the conservation property of a cell.

[0011]

[Example] Below, it explains in full detail per example of this invention.

(Example 1: Nonaqueous rechargeable battery) Half section drawing of the cylindrical shape nonaqueous rechargeable battery as one example of this invention cell is shown in drawing 1. Among drawing, after the positive electrode 1 mixed this lithium

content diacid-ized cobalt, the carbon powder as an electric conduction agent, and the fluoro-resin powder as a binder by the weight ratio of 85:10:5, next applied this mixture to the charge collector, using the lithium content diacid-ized cobalt heat-treated in the 700 degrees C - 900 degrees C temperature requirement as an active material, it was heat-treated and produced at 100 degrees C - 150 degrees C. On the other hand, after it mixed with the graphite (graphite) and the fluoro-resin powder as a binder which are a carbon material by the weight ratio of 85:15, next the negative electrode 2 applied this mixture to the charge collector, it was heat-treated and produced at 100 degrees C - 150 degrees C. Between this positive electrode 1 and a negative electrode 2, the separator 3 with which impregnation of the nonaqueous electrolyte which is the main point of this invention was carried out is infixed, and the whorl electrode object is constituted. This electrode object is inserted in the cell can 4 which serves as a negative-electrode terminal. The negative-electrode conductor 5 is connected to said negative electrode 2 through the end, and electric welding of it is carried out to the internal can bottom of the cell can 4 so that this negative-electrode conductor 5 may consider electrical connection as the cell can 4. On the other hand, the positive-electrode conductor 6 is connected to the positive electrode 1, and electrical connection is carried out to the cell lid 7 which serves as a positive-electrode terminal. Through the insulating packing 8 made from polypropylene, it was insulated with the cell can 4 and this cell lid 7 has sealed the cell can 4.

[0012] As the electrolytic solution, a hexa fluorophosphoric acid lithium (LiPF<sub>6</sub>) to what was dissolved in the mixed solvent (it is 5:5 at a volume ratio) of ethylene carbonate (EC) and 1 and 2-dimethoxyethane (DME) at a rate of 1 mol/l as a solute and as TORIKARUBO imide this invention cell A with an outer diameter [ of 13.8mm ] and a height of 48.9mm was produced using what added tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate at 10% of the weight of a rate to said electrolytic solution.

[0013] On the other hand, the same cell was produced as an example of a comparison using the electrolytic solution which does not add tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, and it considered as the comparison cell U.

[0014] The conservation property of a cell was compared using these cells. The experiment conditions at this time saved each cell for two months at 60 degrees C after the full charge, and computed the rate of self-discharge (%) for the remaining capacity after conservation as compared with initial capacity. This result is shown in a table 1. As for this invention cell A, this shows that self-discharge is controlled at the time of conservation as compared with the comparison cell U.

[0015]

[A table 1]

電池種類	自己放電率 (%)
本発明電池 A	3.4
比較電池 U	10.5

[0016] (Example 2: Nonaqueous rechargeable battery) this invention cell A of said example 1 and the cell which has the same configuration were produced, the addition of the TORIKARUBO imide added to a nonaqueous electrolyte, i.e., tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, was changed, and the discharge capacity of the cell after conservation was measured. The experiment conditions at this time save the cell after a full charge for three months at 60 degrees C, and survey discharge capacity (mAh) of a cell.

[0017] This result is shown in drawing 2. Drawing 2 takes the addition (% of the weight) of the tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate which is TORIKARUBO imide along a horizontal axis, and takes the discharge capacity (mAh) after cell conservation along an axis of ordinate. As an addition of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, to the weight of a nonaqueous electrolyte, the addition effect is accepted in 0.1 to 30.0% of the weight of the range, and control of lowering of the cell capacity after conservation is measured from this result. And 5.0 to 20.0% of the weight of a range is especially the optimal from a viewpoint of keeping the discharge capacity of the cell after conservation large.

[0018] In addition, about this addition range, the same inclination is observed also in TORIKARUBO imide other than tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate.

(Example 3: Nonaqueous rechargeable battery) Except having used the mixed solvent (it being 5:5 at a volume ratio) of propylene carbonate (PC) and 1 and 2-dimethoxyethane (DME) as the electrolytic solution, this invention cell A of an example 1, and the comparison cell U and the same cell were produced, and it considered as this invention cell B and the comparison cell V, respectively.

[0019] Moreover, the thing [ thing / using the triaryl SHIANU rate as TORIKARUBO imide ] using this invention cell C and triaryl isocyanurate was used as this invention cell D.

[0020] The rate of self-discharge when saving this invention cells B, C, and D and the comparison cell V for two months at 60 degrees C (%) is shown in a table 2. Thereby, as for this invention cell, it turns out that self-discharge is controlled at the time of conservation.

[0021]

[A table 2]

電池種類	自己放電率 (%)
本発明電池 B	3.3
本発明電池 C	3.0
本発明電池 D	3.2
比較電池 V	10.3

[0022] In addition, in the above-mentioned example, although LiPF<sub>6</sub> was illustrated as a solute dissolved in a nonaqueous electrolyte, it cannot be overemphasized that LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, and LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub> and LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> can be used. Moreover, although the mixed solvent of ethylene carbonate, the mixed solvent of 1 and 2-dimethoxyethane and propylene carbonate, and 1 and 2-dimethoxyethane was illustrated as an organic solvent, it is possible to use these simple substances, butylene carbonate, vinylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, a tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolanes, and such mixture.

[0023]

[Effect of the Invention] As mentioned above, by adding TORIKARUBO imide to a nonaqueous electrolyte, the conservation property of this seed cell can be raised and that industrial value is very large.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-192757

(43)公開日 平成7年(1995)7月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-327900

(22)出願日 平成5年(1993)12月24日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 末森 敦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡田 敬

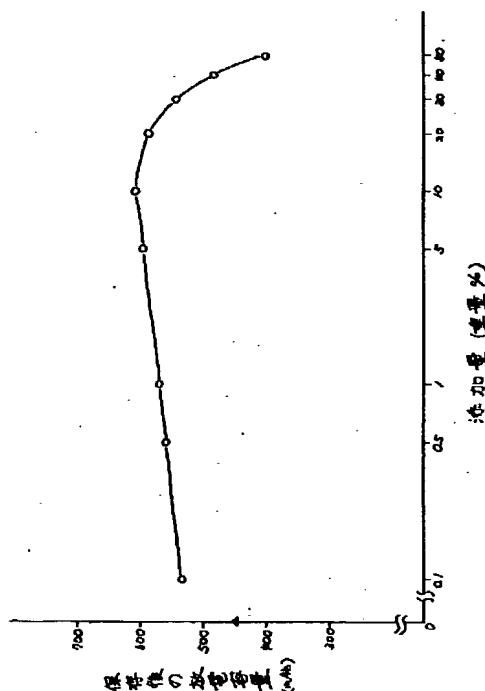
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液電池

(57)【要約】

【目的】 非水系電解液電池を保存した場合の自己放電を抑制し、保存特性を向上させる、優れた非水系電解液を提案する。

【構成】 正極と、リチウムを活性物質とする負極と、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群より選ばれた溶質とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランからなる群より選ばれた溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、非水系電解液にトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びそれらの誘導体からなる群より選択された少なくとも1種のトリカルボイミドを添加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムを活物質とする負極と、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群より選ばれた溶質とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランからなる群より選ばれた溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、前記非水系電解液にトリカルボイミドを添加したことを特徴とする非水系電解液電池。

【請求項2】 前記トリカルボイミドが、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びそれらの誘導体からなる群より選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

【請求項3】 前記トリカルボイミドが、前記非水系電解液に対して0.1重量%から30.0重量%の範囲で添加されたことを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

【請求項4】 前記トリカルボイミドが、前記非水系電解液に対して5.0重量%から20.0重量%の範囲で添加されたことを特徴とする請求項3記載の非水系電解液電池。

【請求項5】 前記正極が、カーボン材料からなることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液電池に関わり、特にその非水系電解液の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】負極活物質として例えばリチウムを用いる非水系電解液電池は、高エネルギー密度を有する電池として注目されており、活発な研究が行われている。一般にこの種電池では、非水系電解液を構成する溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等の単体及び混合物が使用されている。そして、この中に溶解される溶質として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等を列挙することができる。

【0003】ところで、このような溶媒及び溶質からなる非水系電解液を有する電池を充電状態で保存した場合、溶質の何らかの作用によって非水系電解液が分解さ

れるため、保存後の電池の容量が低下する傾向がある。また、負極材料として、グラファイト、コークスなどのカーボン材料を使用した場合、前記傾向が一層強くなる。特に、二次電池においては充電時のカソード還元反応により、電極材料、溶質及び溶媒とが反応を起こし、非水系電解液を分解させやすい状況を作ってしまう。その結果、非水系電解液を劣化させ、電池の特性を加速的に低下させる。よって、保存時の自己放電を抑制することは、この種電池の実用化において重要な課題となっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、この種電池を保存した場合の自己放電を抑制し、保存特性を向上させる、優れた非水系電解液を提案するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、正極と、リチウムを活物質とする負極と、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群より選ばれた溶質とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランからなる群より選ばれた溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、非水系電解液にトリカルボイミドを添加したことを特徴とするものである。

【0006】前記トリカルボイミドとしては、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びそれらの誘導体からなる群より選択された少なくとも1種を使用することができる。そして、このトリカルボイミドの添加量としては、非水系電解液の重量に対して、0.1重量%から30.0重量%の範囲で添加効果が認められる。そして特に好ましくは、5.0重量%から20.0重量%の範囲が、この種非水系電解液電池の保存後の放電容量を低下させないという観点から、最適である。

【0007】ここで、正極としては、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブを含む金属酸化物を使用することができる。

【0008】また、負極としては、リチウム金属あるいはリチウムの吸蔵・放出が可能な合金、例えばリチウム-アルミニウム合金、カーボン材料、例えばコークスやグラファイトを使用することが可能である。

## 【0009】

【作用】トリカルボイミドを添加した非水系電解液を用いると、添加したトリカルボイミドが非水系電解液を安定化させる。このメカニズムは、次の様に考察できる。即ち、トリカルボイミドに含まれる窒素原子の孤立電子対が、電解質のアニオンを取り囲んでしまう。

10

20

30

40

50

3

【0010】この結果、電解質のアニオンが直接溶媒と接する確率が低くなり、非水系電解液の分解を抑制するものと考察できる。この様にして、電池の保存特性を向上させることが可能となる。

【0011】

【実施例】以下に、本発明の実施例につき詳述する。

(実施例1：非水系二次電池) 図1に、本発明電池の一実施例としての円筒形非水系二次電池の半断面図を示す。図中、正極1は、700℃～900℃の温度範囲で熱処理したリチウム含有二酸化コバルトを活性物質として用い、このリチウム含有二酸化コバルトと導電剤としてのカーボン粉末と結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを85：10：5の重量比で混合し、次に、この混合物を集電体に塗布した後、100℃～150℃で熱処理して作製した。一方、負極2は、カーボン材料であるグラファイト(黒鉛)と結着剤としてのフッ素樹脂粉末と85：15の重量比で混合し、次に、この混合物を集電体に塗布した後100℃～150℃で熱処理して作製した。この正極1と負極2の間には、本発明の要点である非水系電解液が含浸されたセパレータ3が介装され、渦巻き電極体を構成している。この電極体を負極端子を兼ねる電池缶4に挿入する。前記負極2には一端を介して負極導電体5が接続されており、この負極導電体5は電池缶4と電気接続をするべく、電池缶4の内部缶底に電気溶接されている。一方、正極1には正極導電体6が接続されており、正極端子を兼ねる電池蓋7と電気接続されている。この電池蓋7は、ポリプロピレン製の絶縁パッキング8を介して、電池缶4と絶縁され、電池缶4を密封している。

【0012】そして、電解液としては、エチレンカーボネート(EC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の混合溶媒(体積比で5：5)に溶質としてヘキサフルオリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を1mol/lの割合で溶解したものにトリカルボイミドとして、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートの前記電解液に対して10重量%の割合で添加したものをを用いて、外径13.8mm、高さ48.9mmの本発明電池Aを作製した。

【0013】一方、比較例として、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートを添加しない電解液を使用して同様の電池を作製し、比較電池Uとした。

【0014】これら電池を用い、電池の保存特性を比較した。この時の実験条件は、各電池を満充電後、60℃で2ヶ月間保存し、保存後の残存容量を初期容量と比較し自己放電率(%)を算出した。この結果を、表1に示す。これより、本発明電池Aは、比較電池Uに比して、保存時に自己放電が抑制されていることがわかる。

【0015】

【表1】

4

電池種類	自己放電率(%)
本発明電池A	3.4
比較電池U	10.5

【0016】(実施例2：非水系二次電池) 前記実施例1の本発明電池Aと同様の構成を有する電池を作製し、非水系電解液に添加するトリカルボイミド、即ちトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートの添加量を変化させ、保存後の電池の放電容量を比較した。この時の実験条件は、満充電後の電池を60℃で3ヶ月間保存し、電池の放電容量(mAh)を実測するというものである。

【0017】この結果を、図2に示す。図2は、トリカルボイミドであるトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートの添加量(重量%)を横軸に、電池保存後の放電容量(mAh)を縦軸に取ったものである。この結果より、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートの添加量としては、非水系電解液の重量に対して、0.1重量%から30.0重量%の範囲で添加効果が認められ、保存後の電池容量の低下の抑制が計られている。そして、特に5.0重量%から20.0重量%の範囲が、保存後の電池の放電容量を大きく保つという観点から、最適である。

【0018】尚、この添加範囲については、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート以外のトリカルボイミドにおいても、同様の傾向が観察される。

(実施例3：非水系二次電池) 電解液としてプロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の混合溶媒(体積比で5：5)を用いた以外は、実施例1の本発明電池A及び比較電池Uと同様の電池を作製し、それぞれ本発明電池B及び比較電池Vとした。

【0019】また、トリカルボイミドとして、トリアリルイソシアヌレートを用いたものを本発明電池C、トリアリルイソシアヌレートを用いたものを本発明電池Dとした。

【0020】表2に本発明電池B、C、Dと比較電池Vを、60℃で2ヶ月間保存したときの自己放電率(%)を示す。これにより、本発明電池は保存時に自己放電が抑制されていることがわかる。

【0021】

【表2】



5

電池種類	自己放電率 (%)
本発明電池B	3.3
本発明電池C	3.0
本発明電池D	3.2
比較電池V	10.3

【0022】尚、上記実施例においては、非水系電解液に溶解させる溶質として $\text{LiPF}_6$ を例示したが、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を使用できるのはいうまでもない。また、有機溶媒としてエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒を例示したが、これらの単体、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソ

6

ラン、及びこれらの混合物を使用することが可能である。

【0023】

【発明の効果】上述した如く、非水系電解液にトリカルボイミドを添加することにより、この種電池の保存特性を向上させることができ、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

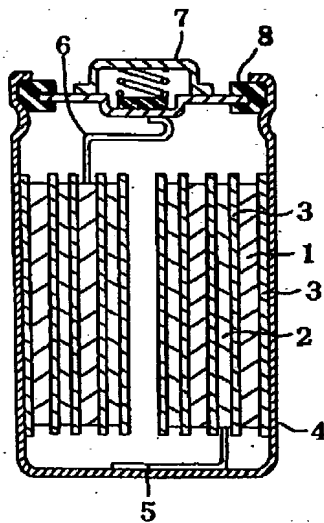
【図1】図1は、本発明電池の半断面図である。

10 【図2】図2は、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートの添加量と保存後の放電容量との関係を示す図である。

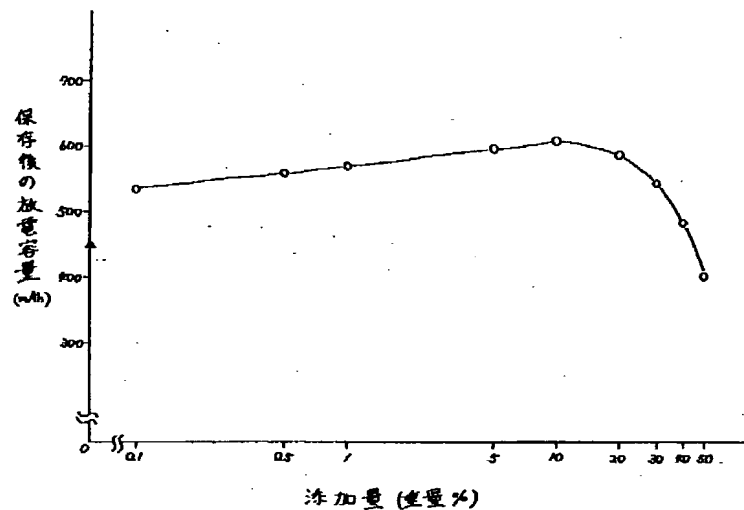
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 負極集電体
- 6 正極集電体
- 7 電池蓋
- 8 絶縁パッキング

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内